



12 Gebrauchsmuster

U 1

(11) Rollennummer G 93 02 294.8

(51) Hauptklasse A23L 2/26

(22) Anmeldetag 17.02.93

(47) Eintragungstag 01.04.93

(43) Bekanntmachung  
im Patentblatt 13.05.93

(54) Bezeichnung des Gegenstandes  
Mit Calciumsalzen angereicherte fruchthaltige  
Getränke

(71) Name und Wohnsitz des Inhabers  
Eckes AG, 6501 Nieder-Olm, DE

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Seling, G.,  
Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen.  
Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J.,  
Dipl.-Ing.; Jönsson, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meyers, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
5000 Köln

### Mit Calciumsalzen angereicherte fruchthaltige Getränke

Gegenstand der vorliegenden Neuerung sind mit Calciumsalzen angereicherte fruchthaltige Getränke mit einem Fruchtgehalt von 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-% Fruchtgehalt.

Derartige Getränke sind bekannt aus der EP-B-0 244 903. Sie enthalten löslich gemachtes Calcium, wobei die zur Löslichmachung verwendete Säurekomponente aus einem Gemisch von Zitronensäure und Äpfelsäure in einem Gewichtsverhältnis von 5:95 bis 90:10 besteht. Hergestellt werden diese Getränke dadurch, daß zunächst ein metastabiles wäßriges Vorgemisch hergestellt wird aus Calciumcarbonat und/oder Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid und den beiden Säuren. Diese Vorgemischlösung wird dann mit konzentriertem Fruchtsaft vermischt und zu einem Getränk verarbeitet.

Aus der US-A-4,871,554 sind mit Calciumsalzen angereicherte fruchtsafthaltige Getränke bekannt, in denen außer 20 bis 50 Gew.-% des zugesetzten Calciums als Calciumlactat, 50 bis 80 Gew.-% des zugesetzten Calciums als das in Wasser schwerlösliche dreibasische Calciumphosphat enthalten ist. Die schwerlösliche Calciumphosphat-Komponente wird in den Getränken nur suspendiert und gegebenenfalls durch einen Stabilisator in Suspension gehalten.

Die vorliegende Neuerung hat sich die Aufgabe gestellt ein mit Calciumsalzen angereichertes fruchthaltiges Getränk mit einem Fruchtgehalt von 60 bis 100 Gew.-% zur Verfügung zu stellen, welches unter Vermeidung der Verwendung von Calciumcarbonat und/oder Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid gut resorbierbare Calciumsalze zur Verfügung stellt, wobei durch den Zusatz dieser

Salze weder der pH-Wert noch der Geschmack des Getränktes wesentlich verändert werden.

Es wurde jetzt überraschenderweise festgestellt, daß das schwerlösliche, in fruchthaltigen Getränken bisher nur suspendierbare Tricalciumorthophosphat in Getränken mit einem Fruchtgehalt von 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 98 Gew.-% Fruchtgehalt und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von mindestens 5 g/l, vorzugsweise 7 - 9 g/l Gesamtsäuregehalt weitgehend in Lösung geht, wenn es in sehr feinkörniger, mikrokristalliner Form mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1,5 $\mu$  zugesetzt wird. Auf diese Weise können störende Entmischungen und Sedimentationen des nur suspendierten Salzes in den abgefüllten Getränken vermieden werden. Zur Gewährleistung einer homogenen Mischung werden vorzugsweise sogenannte Leitstrahlmischer eingesetzt, deren Rührwerkzeuge so ausgebildet sind, daß sie trotz hoher Wirksamkeit besonders produktionsfördernd sind. Die Löslichkeit des Tricalciumorthophosphats wird darüber hinaus verbessert durch den Zusatz von Calciumlactat. Calciumlactat ist ein in Wasser gut lösliches Calciumsalz, welches u.a. aus Kostengründen jedoch weniger bevorzugt wird. Die erhöhte Löslichkeit des Tricalciumorthophosphates war nicht vorherzusehen. Eine nachträgliche Erklärung könnte darin liegen, daß durch die vorliegenden komplexbildenden Säuren wie Zitronensäure, Äpfelsäure und andere Fruchtsäuren freie Calciumionen komplex gebunden werden und sich das Löslichkeitsgleichgewicht des Tricalciumorthophosphats damit verschiebt. Dennoch ist dieses Ergebnis noch immer überraschend, da das schwerlösliche und bereits ausgefallene Calciumcitrat unter gleichen Bedingungen nicht wieder in Lösung geht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein mit Calciumsalzen angereichertes fruchthaltiges Getränk mit einem Fruchtgehalt von 60 bis 100 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß es 300 bis 1.700 mg/l Calcium aus Tricalciumorthophosphat und 0 bis

850 mg/l Calcium aus Calciumlactat in weitgehend gelöster Form enthält.

Vorzugsweise stammt das zugesetzte Calcium zu 75 bis 95 % aus Tricalciumphosphat und zu 5 bis 25 % aus Calciumlactat.

Um mit einer angemessenen Menge des fruchthaltigen Getränkes die empfohlenen Calciummengen zur Verfügung zu stellen, beträgt die Gesamtmenge an Calcium vorzugsweise 1.200 bis 1.500 mg/l.

Die Korngröße des eingesetzten Tricalciumorthophosphats muß so klein wie möglich sein. Ein Material mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1,5  $\mu$  hat sich ausgezeichnet bewährt. Die Korngrößenverteilung dieses Produktes zeigte 70 % der Korngröße 0 bis 2  $\mu$ , 20 % der Korngröße 2 bis 4  $\mu$  und nur 10 % der Korngröße über 4  $\mu$ .

Dieses Tricalciumorthophosphat löst sich insbesondere in Fruchtsäften aus Citrusfrüchten fast vollständig auf. Zu den Citrusfrüchten zählen insbesondere Orangensaft, Zitronensaft, Mandarinsaft und der Saft von Grapefruits. Prinzipiell können auch andere Fruchtsäfte mit diesem Calciumphosphat hergestellt werden, jedoch hängen die Löslichkeit und die Lösungsgeschwindigkeit neben der Partikelgröße stark vom Säuregehalt und dem Säurespektrum des Getränkes ab. Die Getränke sollen daher mindestens 5 g/l Gesamtäure (berechnet als Zitronensäure), vorzugsweise 7 - 9 g/l Gesamtäure enthalten.

Die Herstellung der Fruchtgetränke erfolgt durch direkten Zusatz der Salze in das Fruchtgetränk. Die Zugabe kann bei Raumtemperatur oder vorzugsweise sogar bei Temperaturen zwischen 2 und 10°C erfolgen. Da die weitgehende Auflösung der zugesetzten Calciumsalze zeitabhängig ist, muß durch kontinuierliches Rühren

die gleichmäßige Verteilung der Salze gewährleistet werden. Zur Gewährleistung einer homogenen Abfüllcharge ist der Ausmischtank vorzugsweise mit sogenannten Leitstrahlmischern ausgerüstet. Ihr Neigungswinkel und die Ausbildung des Tankbodens sowie die

Mischintensität werden so gewählt, daß das ausgemischte Produkt auch bei sinkendem Flüssigkeitsspiegel zwar intensiv bewegt wird, eine Strudelbildung und Lufteinschlag jedoch ausgeschlossen sind. Mischer dieser Art sind niveaugesteuert und schalten bei einem bestimmten Mindest-Flüssigkeitsspiegel ab. Die ohne Lufteinschlag nicht mehr bewegbare Restmenge im Ausmischtank ist so zu bemessen, daß sie in wenigen Minuten abgefüllt werden kann.

Durch die Vermeidung einer Entmischung und Sedimentation wird letztendlich die weitgehende Auflösung des Tricalciumorthophosphates beobachtet.

In den folgenden Beispielen werden die neuen Getränke eingehender beschrieben.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung von 10.000 Liter eines Orangenfruchtgetränktes mit 99,6 Gew.-% Fruchtgehalt, einem Calciumzusatz von 1.350 mg/l und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von 8,2 g/l wurden 1.844 kg Orangensaftkonzentrat mit einem Gesamtextraktgehalt von 65° Brix und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von 4,88 g/100 g mit 8.545 kg entmineralisiertem Wasser in einem mit Leitstrahlmischern ausgerüsteten Ausmischtank gemischt. Dieser Mischung wurden unter Rühren 27,8 kg Tricalciumorthophosphat mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1,5  $\mu$  und 19,8 kg Calciumlactat-5-hydrat zuge-

setzt. Unter ständigem Rühren wurde die anteilige Menge an sogenannter Waterphase, d.h. das zuvor bei der Herstellung des Orangensaftkonzentrates abgetrennte und getrennt gelagerte Aroma wieder zugesetzt.

Aus dem Ausmischtank wurde das Produkt mittels einer Kreiselpumpe in das Vorlaufgefäß einer Pasteurisationsanlage gefördert. Um eine denkbare Entmischung im Vorlaufgefäß auszuschließen, wurde das Produkt mit einem weiteren Leitstrahlmischer in Bewegung gehalten. Der Mischer war ebenfalls niveaugesteuert und in Verbindung mit der Produktfüllstandregelung wurde auch hier ein Lufteinschlag ausgeschlossen. Mit einer weiteren Kreiselpumpe wurde das in der Pasteurisationsanlage auf 60°C erwärmte Produkt auf einen Vakuum-Entgaser gefördert. Das in den Entgaser einfließende Produkt wurde über eine selbsttätig arbeitende, federdruckregulierte 45°-Kegeleinlaufdüse in dünner Schicht rundum versprührt. Die Produktentgasung erfolgte, etwas unterhalb des Siedepunktes, bei 130 mbar. Um die bei der Entgasung entweichenden Aromastoffe zu kondensieren, war der Vakuumpumpe eine zweistufige, frischwasser- und kältemittel-beaufschlagte Kondensationseinrichtung vorgeschaltet. Das zurückgewonnene aromatische Kondensat wurde nach dem Injektorprinzip kontinuierlich wieder in den Produktstrom eingespeist. Der Entgaser war ebenfalls mit einem niveaugesteuerten Leitstrahlmischer ausgerüstet, um eine Produktentmischung zu verhindern. Das nach der Entgasung 54°C heiße Produkt wurde dann in Doppelrohrwärmetauscher gepumpt, pasteurisiert und im Anschluß zur Abfülleinrichtung gefördert. Das Produktvolumen des Entgasers war so dimensioniert, daß die produktsspezifische, zur Pasteurisation notwendige Heißhaltezeit von 30 Sekunden bei 88°C eingehalten wurde. Das pasteurisierte Produkt wurde dann direkt zu einem sogenannten Niedrig-Vakuumfüller gefördert, heiß in 0,7 l Flaschen gefüllt und mit einem abblasenden Anrollverschluß verschlossen. Obwohl der Füllerin-

halt im Verhältnis zur Füllerleistung sehr klein dimensioniert ist, wurde zum Ausschluß eines denkbaren Entmischungseffektes und zur Erzielung einer gewissen Produktturbulenz ein kleiner niveaugesteuerter und bezüglich seiner Mischungsintensität stufenlos regulierbarer Leitstrahlmischer installiert.

Das abgefüllte Getränk wurde im Anschluß über einen Rückküller auf Raumtemperatur (20 bis 25°C) abgekühlt, wobei durch entsprechende Steuerung der Durchlaufgeschwindigkeit eine Heißhaltezeit von 8 Minuten über 70°C und insgesamt 20 Minuten über 60°C eingehalten wurde.

Von den insgesamt 14.030 abgefüllten Flaschen wurden in der ersten und letzten sowie jeder 2000. Flasche der Calciumgehalt bestimmt. Die Untersuchungen wurden jeweils im Getränk direkt und, nach Zentrifugation und Abtrennung des feinverteilten Fruchtfleisches, parallel auch im klaren Zentrifugat durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, daß der Calciumgehalt über den gesamten Abfüllverlauf innerhalb der Toleranzen der Bestimmungsmethode konstant und die homogene Verteilung damit gewährleistet war. Überraschenderweise lag das Calcium weitgehend gelöst im klaren Zentrifugat vor, wie aus den folgenden Untersuchungsergebnissen zu ersehen ist.

Calciumzusatz	1350 mg/l
(80 % als Tricalciumorthophosphat	
20 % als Calciumlactat)	
Fruchteigener Calciumgehalt	82 mg/l
<hr/>	
Gesamtgehalt (rechnerisch)	1432 mg/l
<hr/>	
Toleranz der Bestimmungsmethode	± 50 mg/l
<hr/>	
Calciumbestimmungen im abgefüllten Produkt	

Flaschen-Nr.	Gehalt direkt bestimmt mg/l	Gehalt im Zentrifugat bestimmt mg/l
1	1395	1359
2000	1457	1402
4000	1430	1375
6000	1385	1365
8000	1410	1385
10000	1464	1408
12000	1445	1408
14000	1405	1368
14030	1398	1370

#### Beispiel 2

Bei diesem Versuch wurde ein Getränk mit 60 Gew.-% Fruchtgehalt, einem Calciumzusatz von 1.000 mg/l und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von 5,3 g/l hergestellt. Zur Ausmischung von 10.000 Liter dieses Getränks wurden 1.100 kg Orangensaftkonzentrat mit einem Gesamtextraktgehalt von 65 'Brix und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von 5,36 g/100 g mit 8.629 kg entmineralisiertem Wasser und 683 kg Invertzuckersirup mit einem Trockensubstanzgehalt von 72,7 Gew.-% und einem Inversionsgrad von 0,67 unter kontinuierlichem Rühren gemischt. Im Anschluß wurden 20,6 kg Tricalcium-orthophosphat und 14,7 kg Calciumlactat-5-hydrat sowie die anteilige Menge an Waterphase zugesetzt. Die Ausmischung des Getränks, Entgasung, Pasteurisation, Abfüllung und Rückkühlung wurden wie bei Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Insgesamt wurden 13.820 Flaschen abgefüllt.

Die Bestimmungen des Calciumgehaltes wurden, ebenso wie in Beispiel 1 beschrieben, in der ersten, letzten und jeder 2.000. Flasche jeweils parallel im Getränk direkt und nach Zentrifu-

gation im klaren Zentrifugat durchgeführt. Da am Tag der Abfüllung noch Anteile an ungelöstem Calciumphosphat festzustellen waren, wurden nach 3-tägigem Stehen erneut Proben vom Anfang, Mitte und Ende der Abfüllung zentrifugiert und der Calciumgehalt jeweils im blanken Zentrifugat bestimmt. Dabei zeigte sich, daß auch in diesem Fall das Calcium weitgehend in Lösung gegangen war, wie die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse zeigen:

Calciumzusatz	1000 mg/l
(80 % als Tricalciumphosphat	
20 % als Calciumlactat)	
Fruchteigener Calciumgehalt	47 mg/l
<hr/>	
Gesamtgehalt (rechnerisch)	1047 mg/l
<hr/>	
Toleranz der Bestimmungsmethode	± 40 mg/l

#### Calciumbestimmungen im abgefüllten Produkt

Flaschen-Nr.	Gehalt	Gehalt	Gehalt
	direkt	im Zentrifugat	im Zentrifugat
	bestimmt	am Tag der Ab-	3 Tage nach
			füllung bestimmt
	mg/l	mg/l	Abfüllung bestimmt
1	1068	915	-
5	-	-	995
2000	1022	882	-
4000	1035	900	-
6000	1010	929	-
8000	1054	910	-
8001	-	-	1008
10000	1023	915	-
12000	1018	887	-
13800	-	-	1015
13820	1040	873	-

Beispiel 3

In einem weiteren Versuch wurden 5.000 Liter eines Getränks mit 98 % Fruchtgehalt, einem Calciumzusatz von 1.350 mg/l und einem Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) von 8,0 g/l hergestellt. Dabei wurde die Gesamtmenge des Calciums in Form des Tricalciumorthophosphats mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $1,5 \mu$  zugesetzt. Zur Herstellung des Getränks wurden 900 kg des in Beispiel 1 beschriebenen Orangensaftkonzentrats mit 4.292 kg entmineralisiertem Wasser und 17,4 kg Tricalciumorthophosphat sowie der anteiligen Menge an Waterphase gemischt. Ausmischung, Entgasung, Pasteurisation, Abfüllung und Rückkühlung erfolgten ebenso wie bei Beispiel 1 beschrieben. Insgesamt wurden 6.929 Flaschen abgefüllt.

Die Bestimmung des Calciumgehaltes in der ersten, letzten und jeder 1.000. Flasche zeigte, daß am Tag der Abfüllung noch teilweise ungelöstes Calcium vorlag. Erneute Untersuchungen nach 4 Tagen ergaben jedoch, daß auch in diesem Fall das Calcium weitgehend in Lösung gegangen war und, wie bei den vorgenannten Beispielen, die Verteilung über den gesamten Abfüllverlauf homogen war.

Calciumzusatz	1350 mg/l
(als Tricalciumorthophosphat)	
Fruchteigener Calciumgehalt	81 mg/l
Gesamtgehalt (rechnerisch)	<hr/> 1431 mg/l
Toleranz der Bestimmungsmethode	± 50 mg/l

Calciumbestimmungen im abgefüllten Produkt

Flaschen-Nr.	Gehalt direkt bestimmt mg/l	Gehalt im Zentrifugat am Tag der Ab- füllung bestimmt mg/l	Gehalt im Zentrifugat 4 Tage nach der Abfüllung bestimmt mg/l
1	1427	1253	-
5	-	-	1368
1000	1435	1264	-
2000	1399	1207	-
3000	1454	1220	-
3500	-	-	1385
4000	1423	1270	-
5000	1410	1295	-
6000	1428	1298	-
6915	-	-	1401
6929	1440	1282	-

Schutzzansprüche

1. Mit Calciumsalzen angereicherte fruchthaltige Getränke mit einem Fruchtgehalt von 60-100 Gew.-% dadurch gekennzeichnet, daß sie 300 bis 1.700 mg/l Calcium in Form von mikrokristallinem Tricalciumorthophosphat und 0 bis 850 mg/l in Form von Calciumlactat enthalten.
2. Getränke gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Calcium zu 75-95 % in Form von mikrokristallinem Tricalciumorthophosphat und zu 5-25 % in Form von Calciumlactat erfolgt.
3. Getränke gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an zugesetztem Calcium 1.200 bis 1.500 mg/l beträgt.
4. Getränke gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtsäuregehalt (berechnet als Zitronensäure) mindestens 5 g/l beträgt.
5. Getränke gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Korngröße des zugesetzten Tricalciumorthophosphats  $1,5 \mu$  beträgt.